



## Perfectionnements apportés aux compositions de latex et aux procédés pour leur préparation.

Société dite : THE B. F. GOODRICH COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 16 avril 1956, à 16<sup>h</sup> 19<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 15 juillet 1957. — Publié le 27 décembre 1957.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 29 juin 1955,  
aux noms de MM. Gorman Edward EILBECK et Elmer Robert URIG.)

L'invention est relative à des compositions de latex d'élastomères contenant des groupements carboxyles avec un agent de cuisson, soluble dans l'eau, pour ces compositions; et elle concerne, plus particulièrement, des latex contenant des matières polymériques élastomériques comprenant, en prédominance, des chaînes de carbone linéaires auxquelles sont attachés des groupements carboxyles et un sel métallique soluble dans l'eau d'un hydroxyde amphotérique comme agent de cuisson pour ces latex, ainsi que les méthodes pour préparer ces compositions de latex et les usages de celles-ci.

Un problème important, pour la formation du mélange et l'usage industriel du latex élastomère, est l'incorporation dans le latex des ingrédients nécessaires à ce mélange, plus particulièrement d'un agent de cuisson, sans que l'on obtienne des latex ayant une stabilité faible ou, dans certains cas, la coagulation du polymère dispersé. En même temps on veut obtenir une intégration intime et uniforme des ingrédients du mélange dans le latex. Il a été nécessaire, jusqu'ici, de préparer les agents de cuisson et d'autres pigments, à incorporer dans le latex sous la forme de dispersions finement broyées dans de l'eau. L'addition de ces dispersions à un latex provoque généralement un équilibre critique entre les agents tensio-actifs et/ou le colloïde protecteur et les particules du polymère, ce qui donne lieu à une instabilité du latex. Un autre problème, encore plus important, se présente quand les mélanges à base de latex sont utilisés pour imprégner du papier et des produits textiles formés par des fibres tissées très serrées, auquel cas il existe une tendance à l'expulsion des ingrédients du mélange hors du latex par l'effet de barrières physiques ou par adsorption de sorte qu'on obtient un produit imprégné dans lequel les ingrédients du mélange sont répartis irrégulièrement. Il en résulte, lorsque ces articles sont cuits ou vulcanisés, que l'on obtient un produit polymère irrégulier dont de nombreuses régions

présentent un manque complet de cuisson. Ces problèmes se posent à ceux qui essayent d'utiliser des latex d'élastomères contenant des groupements carboxyles, dans lesquels l'agent de cuisson est un oxyde d'un métal polyvalent, tel que l'oxyde de zinc. Des quantités importantes d'oxyde de zinc sont nécessaires dans ces compositions de latex pour qu'on obtienne une cuisson efficace du polymère.

Par conséquent, un des buts de l'invention est de réaliser une composition de latex stable formée par des élastomères contenant des groupements carboxyles et des agents de cuisson ainsi qu'un procédé pour préparer une composition de latex, sans provoquer une instabilité du latex ou une coagulation du polymère. Un autre but de l'invention est de réaliser une composition de latex d'élastomères contenant des groupements carboxyles et un agent de cuisson efficace et soluble dans l'eau, cet agent ne nécessitant pas sa mise sous forme de dispersion pour pouvoir être incorporé dans le latex. Encore un autre but de l'invention est de réaliser une composition de latex d'élastomères contenant des groupements carboxyles et un agent de cuisson mélangé intimement au latex de manière qu'il ne risque pas d'être expulsé hors du latex par filtration ou de se déposer sur des fibres quand la composition de latex, contenant l'agent de cuisson, est utilisée pour imprégner des matières fibreuses, telles que du papier ou des textiles. Un autre but de l'invention, est de réaliser une composition de latex d'élastomères contenant des groupements carboxyles et un agent de cuisson en petites quantités, cette composition étant propre à former de minces couches continues qui cuisent en un temps relativement court à la température ambiante de manière à avoir des propriétés physiques excellentes.

L'invention a pour objet une composition de latex d'une matière polymérique élastomérique comprenant, en prédominance, des chaînes linéaires auxquelles sont attachés des groupements car-

boxyles et d'un sel métallique soluble dans l'eau d'un hydroxyde amphotérique comme agent de cuisson.

L'invention a également pour objet un procédé pour préparer une composition de latex stable en incorporant dans la dispersion de latex un sel métallique d'un hydroxyde amphotérique.

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir des compositions de latex stables contenant un agent de cuisson non salissant, non décolorant et soluble dans l'eau qui ne se dépose pas sur les fibres quand des matières, telles que du papier et des textiles, sont imprégnées de ladite composition. Des minces couches déposées à partir des compositions de latex, faisant l'objet de l'invention, cuisent à la température ambiante en un temps raisonnable ou en moins de dix minutes entre 80 et 110° pour former des élastomères ayant des propriétés physiques excellentes. D'une manière inattendue, les films polymériques, formés à partir des compositions de latex faisant l'objet de l'invention, sont relativement insensibles à l'eau.

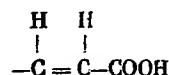
La matière polymérique caoutchouteuse du latex comprend en prédominance des chaînes de carbone linéaires auxquelles sont attachés des groupements carboxyles et est constituée, de préférence, par les polymères plastiques d'un diène conjugué aliphatique à chaîne ouverte dans lequel la quantité et la répartition des groupements carboxyles (-COOH) combinés sont réglées. Par exemple, ces latex peuvent être préparés par polymérisation dans un milieu aqueux d'un mélange monomérique comprenant (de préférence au moins 50 % en poids) un diène conjugué aliphatique à chaîne ouverte et un acide carboxylique oléfiniquement non saturé.

Le diène conjugué aliphatique à chaîne ouverte peut être un quelconque des hydrocarbures butadiène-1, 3 tels que le butadiène-1, 3 lui-même, le 2-méthyl butadiène-1,3 (isoprène), le 2,3-diméthyl butadiène-1,3, le pipérylène, le 2-néopentyl butadiène-1,3 et d'autres hydrocarbures homologues du butadiène-1,3. Il peut également être un quelconque des pentadiènes conjugués à chaîne rectiligne ou des hexadiènes conjugués à chaîne rectiligne et à chaîne ramifiée et d'autres. Les hydrocarbures butadiène-1,3 et le butadiène-1,3 en particulier sont préférés de beaucoup car ils peuvent former des polymères élastomériques plus solides et plus avantageux.

N'importe quel acide carboxylique oléfiniquement non saturé, qui polymérise avec un diène pour former des polymères caoutchouteux contenant des groupements carboxyles et est caractérisé en ce qu'il contient une ou plusieurs liaisons doubles oléfiniques, carbone à carbone, et un ou plusieurs groupements carboxyles (-COOH), peut être utilisé. C'est-à-dire qu'on peut employer des acides mono- et poly-carboxy et mono- et poly-oléfiniques compre-

nant, par exemple, des matières très différentes, telles que l'acide acrylique, les acides  $\alpha$ -alcoyl acryliques, l'acide crotonique, l'acide  $\beta$ -acrolaxy propionique, les acides  $\alpha$  et  $\beta$ -vinyl acryliques, l'acide  $\alpha$ - $\beta$ -isopropylidène propionique, l'acide sorbique, l'acide cinnamique, l'acide maléique et autres.

On préfère utiliser, comme acide oléfiniquement non saturé, polymérisé avec le diène, un ou plusieurs acides carboxyliques oléfiniquement non saturé contenant au moins une liaison double oléfinique active, carbone à carbone, c'est-à-dire un acide contenant une liaison double oléfinique qui agit aisément dans une réaction de polymérisation, par addition, à cause de la liaison double présente dans la molécule monomère, ou bien dans la position  $\alpha$ - $\beta$  par rapport au groupement carboxyle fortement polaire tel que :



ou bien attaché à un groupement méthylène terminal fortement réactif tel que  $\text{CH}_2 = \text{C} <$ .

On peut citer, à titre d'exemples, comme acides carboxyliques non saturés en  $\alpha$  et  $\beta$ , dans la classe préférée dont question plus haut, l'acide crotonique, l'acide  $\alpha$ -butyl crotonique, l'acide angélique, l'acide hydrosorbique, l'acide cinnamique, l'acide m-chlorocinnamique, l'acide p-chlorocinnamique, l'acide umbellique, l'acide  $\beta$ -méthyl hydrosorbique et d'autres acides monocarboxyliques mono-oléfiniques l'acide sorbique, l'acide  $\alpha$ -méthyl sorbique, l'acide  $\alpha$ -éthyl sorbique, l'acide  $\alpha$ -chlorosorbique, l'acide  $\alpha$ -bromosorbique, l'acide  $\beta$ -chlorosorbique, l'acide  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - et  $\delta$ -diméthyl sorbique, l'acide  $\alpha$ -méthyl- $\gamma$ -benzal crotonique, l'acide  $\beta$ -(2-butényl) acrylique (2,4-heptadiène-oïque-1), l'acide 2,4-pentadiénitique, l'acide 2, 4, 6-octotriénoïque, l'acide 2, 4, 6, 8-décatriénoïque, l'acide 1-carboxyl-éthyl-4-phényl-butadiène-1, 3, 2, 6-diméthyl dècatriène-(2, 6, 8)-oïque-10, l'acide  $\alpha$ - $\beta$ -isopropylidène propionique, l'acide  $\alpha$ -vinyl cinnamique, l'acide  $\alpha$ -isopropényl-furfuryl acétique, l'acide  $\alpha$ -isopropanyl-cinnaméthyl acrylique et d'autres acides monocarboxyliques polyoléfiniques; l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide hydromuconique, l'acide glutaconique et d'autres acides polycarboxyliques mono-oléfiniques; l'acide 3-carboxypentadiène-(2, 4) oïque-1, l'acide muconique et d'autres acides polycarboxyliques polyoléfiniques.

Les acides carboxyliques oléfiniquement non saturés, contenant le groupement  $\text{CH}_2 = \text{C} <$  sont généralement préférés et comprennent l'acide acrylique, l'acide  $\alpha$ -chloracrylique, l'acide  $\alpha$ -cyano acrylique, l'acide méthacrylique; l'acide éthacrylique, l'acide  $\alpha$ -isopropylidène acrylique, l'acide  $\alpha$ -styril acrylique (2-carboxy-4-phényl-butadiène-1,3), l'acide  $\beta$ -vinyl acrylique (1-carboxy butadiène-1, 3), l'acide

$\alpha$ -vinyl acrylique, l'acide  $\beta$ -acryloxy propionique, l'acide  $\beta$ -acryloxy acétique et d'autres.

Les meilleurs résultats sont obtenus par interpoly-mérisation avec un diène conjugué d'un acide monocarboxylique mono-oléfinique dans lequel la liaison double occupe à la fois la position  $\alpha$ - $\beta^5$  par rapport au groupement carboxyle et à la structure d'un groupement méthylène terminal, comme les acides acryliques comprenant l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide  $\alpha$ -chloro acrylique, l'acide éthacrylique et analogues, ainsi que d'autres acides ayant cette structure.

Les proportions du diène conjugué et de l'acide ne sont pas critiques du moment que l'on obtient un polymère qui soit plastique et contienne suffisamment de carboxyle combiné, comme décrit ci-après. Des matières élastomériques ou analogues à du caoutchouc particulièrement intéressantes sont les interpolymères obtenus à partir de mélanges monomériques contenant environ 45 à 94 % en poids d'un hydrocarbure butadiène-1, 3, tel que le butadiène-1, 3, entre environ 1 à 30 % en poids d'un acide tel que l'acide méthacrylique, l'acide acrylique, l'acide sorbique ou analogue, et entre environ 5 à 50 % en poids d'acrylonitrile, les styrènes, les acrylates et méthacrylates alcoylés et analogues. Ce troisième monomère peut être un quelconque des monomères de vinylidène ou des mélanges de ceux-ci, c'est-à-dire des composés non saturés contenant le groupement  $H_2C=C<$ , ou les composés de vinylidène contenant un groupement méthylène terminal attaché par une liaison double à l'atome de carbone. Des exemples de ces composés comprennent les composés de vinylidène, contenant seulement une liaison carbone<sup>6</sup> à carbone non saturée, tels que le chlorure de vinyle; l'acétate de vinyle; le chlorure de vinylidène; le fluorure de vinyle; le dichloro- difluoroéthylène; l'acétate de vinylidène; les styrènes comprenant les styrènes substitués en  $\alpha$ , tels que l' $\alpha$ -méthyl styrène, le vinyl toluène, les chlorostyrène, les alcoxystyrènes et analogues; l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile et le chloracrylonitrile; les acrylates et méthacrylates alcoylés; les alcoyl vinyl éthers et les alcoyl vinyl cétones; les acrylamides; la vinyl pyridine; le vinyl benzoate et d'autres composés monooléfiniques analogues polymérisables avec le butadiène-1, 3 par un mécanisme à radical libre dans des systèmes aqueux. D'autres composés de vinylidène contenant plus d'une liaison non saturée comprennent les autres diènes conjugués et des composés contenant des liaisons oléfiniques et acétyléniques, tels que le vinyl acétylène, le vinyl diéthényl carbonyle et analogues. Il est à noter que les composés de vinyle sont une espèce de composés de vinylidène car ils contiennent les groupements carac-

téristiques  $CH_2=CH$  dont une des valences est liée à H pour former des groupements vinyle.

N'importe quels autres latex de matières polymériques caoutchouteuses plastiques, comprenant en prédominance des chaînes de carbone linéaires auxquelles sont attachés des groupements carboxyles, que les groupements carboxyles soient introduits par interpolymérisation, par l'hydrolyse de groupements dans la chaîne polymère, par réaction d'une matière caoutchouteuse avec un agent carboxylant ou par une autre réaction chimique, sont utilisables pour préparer les compositions de latex faisant l'objet de l'invention. Moins avantageuse, mais souvent utile, est la préparation d'un polymère contenant le groupement carboxyle et suivant laquelle celui-ci est introduit dans la chaîne polymère contenant le diène à l'état solide, la matière étant ensuite dispersée dans l'eau, après quoi les agents de cuisson solubles dans l'eau, utilisés selon l'invention, sont ajoutés à la dispersion.

Il est important, toutefois, que les matières caoutchouteuses synthétiques, quelle que soit la manière suivant laquelle elles sont obtenues, contiennent une quantité réglée de groupements carboxyles combinés répartis plus ou moins uniformément sur les chaînes polymères. Pour les buts poursuivis par l'invention, ces matières doivent contenir depuis 0,001 à environ 0,30 d'équivalents chimiques en poids de ces groupements pour 100 parties en poids de la matière caoutchouteuse (comme désigné ci-après par « équivalents pour cent parties de caoutchouc ») ou en abréviation « e.p.c.c. ». Les latex de matières caoutchouteuses synthétiques plastiques contiennent, de préférence, depuis environ 0,01 à 0,20 e.p.c.c. de carboxyle, et, quand ils sont traités conformément à l'invention, produisent aisément, après séchage et chauffage, des matières polymériques élastiques de nature en prédominance caoutchouteuse, présentant un bon équilibre entre la résistance à la traction, le module d'élasticité, l'allongement et d'autres propriétés excellentes, alors que des dispersions de matières caoutchouteuses, dans lesquelles le polymère dispersé contient environ 0,01 à 0,10 e.p.c.c. de carboxyle, procurent des produits polymériques ayant des propriétés physiques excellentes.

Les agents de cuisson, selon l'invention, sont des sels métalliques, solubles dans l'eau, d'hydroxyde amphotériques, comprenant les zincates, les aluminates, les chromites, les plombites et les stannites de métaux alcalins et alcalino-terreux et analogues qui peuvent être déterminés en se référant aux traités et ouvrages de chimie inorganique ordinaires et on préfère de beaucoup les aluminates des métaux alcalins tels que l'aluminate de sodium ou de potassium, que l'on désignait dans le temps par  $KAlO_2$  et  $NaAlO_2$  et actuellement par  $KAl(OH)_4$  et  $NaAl(OH)_4$ . La quantité de sel métallique de l'hydroxyde amphotérique utilisé pour la mise en œuvre de l'invention peut varier suivant la teneur en carbo-

xyle du polymère diène. Bien que des quantités d'aluminate de sodium, aussi réduites que 0,05 partie environ, en poids, pour 100 parties en poids du polymère, provoquent un degré de cuisson visible, la quantité d'aluminate de sodium ou de potassium préférée, correspond au moins à celle théoriquement nécessaire pour réagir avec 1/10 des groupements carboxyles polymériques et plus, de préférence avec au moins la moitié des groupements carboxyles. La petite quantité d'aluminate de sodium ou de potassium nécessaire pour obtenir une cuisson efficace du polymère dans les latex élastomères à base de diène et contenant des groupements carboxyles est très surprenante et correspond généralement à environ 1/10 ou moins de la quantité d'oxyde de zinc nécessaire pour obtenir un état de cuisson analogue du polymère équivalent d'un latex. Bien entendu, des quantités plus importantes peuvent être utilisées si on le désire mais, généralement, un excès n'est pas nécessaire au-dessus et au-delà d'un état de cuisson particulier désiré. L'aluminate de sodium industriel contient un certain excès d'oxyde de sodium et un peu d'alcali est probablement essentiel pour empêcher la formation de  $Al(OH)_3$  mais on croit que tant que le sel est alcalin il est satisfaisant.

Pour la mise en œuvre de l'invention, l'aluminate de sodium est ordinairement dissous dans de l'eau douce (désionisée) de manière que l'on obtienne une solution de 5 à 10 % d'aluminate de sodium actif. Une solution à 2 % est très stable. Avant d'ajouter la solution d'aluminate de sodium au latex désire le pH du latex est réglé au-dessus de 7,0 et au-dessous de 12, de préférence entre environ 8 et 11, avec de l'hydroxyde de sodium, 1, ON. De préférence encore, le latex a un pH compris entre environ 9 et 10. La solution d'aluminate de sodium est ajoutée au latex avec une agitation modérée jusqu'à ce qu'on obtienne la concentration voulue. le pH du latex doit être compris entre environ 8,5 et 10,5. Ces latex sont très stables pendant leur conservation.

Une composition de latex préférée est préparée en polymérisant d'abord dans une émulsion aqueuse acide un mélange monomère contenant environ 50 à 78 % en poids de butadiène, de 20 à 45 % en poids d'acrylonitrile et environ 2 à 10 % en poids d'acide méthacrylique ou acrylique. A la dispersion de latex ainsi obtenue, on ajoute environ 0,05 à 5,0 parties en poids d'aluminate de sodium pour 100 parties d'élastomère dans une solution aqueuse, de préférence entre environ 0,10 à 2,5 parties d'aluminate. Quand l'interpolymère est préparé avec environ 2,5 à 5,0 parties d'acide méthacrylique, des propriétés optima sont obtenues avec environ 0,2 à 0,5 partie d'aluminate de sodium.

L'invention est expliquée avec plus de détails dans les exemples ci-dessous. Toutes les parties sont

indiquées en poids à moins qu'on le spécifie autrement.

*Exemple 1.* — Un latex, contenant un interpolymère d'acrylonitrile, de butadiène-1,3 et d'acide méthacrylique, est préparé en mettant en suspension un mélange de ces monomères dans 125 parties d'eau contenant environ 3,5 parties d'un détergent synthétique qui est constitué de préférence par un mélange de sels de sodium d'un acide alcoyl aryl sulfonique et d'un acide aryl alcoyl sulfonique, environ 0,1 partie de chlorure de potassium et 0,3 partie de persulfate de potassium. Ce mélange de monomères comprend 55 parties de butadiène-1,3 42 parties d'acrylonitrile, 3 parties d'acide méthacrylique ainsi qu'environ 0,4 partie d'un mercaptan  $C_{12}$  tertiaire. La polymérisation a lieu en agitant à une température d'environ 40° jusqu'à ce qu'environ 90 % des monomères soient convertis en polymères. Elle est ensuite arrêtée brusquement à l'aide d'un hydroquinone alcoylé, après quoi on ajoute une quantité de 2 % d'un stabilisateur tel que la diphenylamine heptylée. Le latex obtenu contient environ 40 % en tout de matières solides et son pH est réglé à environ 9. Avec une partie de ce latex on forme un mélange en y ajoutant une dispersion aqueuse de 5 parties de zimate de butyle, 5 parties d'un sel de zinc du mercaptobenzothiazole et 9 parties d'oxyde de zinc, cette dispersion étant préparée en broyant ces produits dans l'eau, en présence d'un agent mouillant et d'une petite quantité d'argile bentonite et de caséine, pour 100 parties du polymère. A une autre partie du latex on ajoute 0,5 partie d'aluminate de sodium en agitant, dans une solution à 5 %. Des films sont coulés à l'aide des latex ainsi préparés, que l'on laisse sécher jusqu'au lendemain et vieillir à la température ambiante pendant trois jours. Par ailleurs, d'autres films secs sont chauffés dans un four pendant trois jours. Les vulcanisats obtenus ont les propriétés suivantes, en étant sollicités par traction.

*Voir tableau, page suivante.*

Les chiffres donnés ci-dessus montrent que le produit le meilleur est celui obtenu avec l'agent de cuisson soluble dans l'eau, constitué par l'aluminate de sodium conformément à l'invention. Ces compositions cuisent plus rapidement et reçoivent un degré de cuisson plus élevé que celles contenant l'oxyde de zinc, même si une quantité d'aluminate de sodium, correspondant à 1/18 de la quantité d'oxyde de zinc, est utilisée. Quand les latex, dans ces deux cas, sont conservés pendant de longues périodes de temps (deux mois) ils présentent des différences additionnelles. Le latex, contenant l'aluminate de sodium, ne change pas pendant sa conservation, alors que l'oxyde de zinc tend à former un coagulum et les ingrédients du mélange tendent à se séparer du latex. La résistance à l'eau des films secs

	Résistance à la traction	Allongement	Module à 300 %
	kg/cm <sup>2</sup>	%	kg/cm <sup>2</sup>
<i>Avec oxyde de zinc.</i>			
3 jours - température ambiante .....	52,5	1.000	12,3
20 minutes à 120° .....	156	740	22,8
<i>Avec aluminat de Na.</i>			
3 jours - température ambiante .....	82	915	18,5
20 minutes à 120° .....	218	810	23,5
Vieilli dans une chambre à humidité constante .....	250	800	21,1

contenant l'aluminat de sodium est aussi bonne que celle des films contenant l'oxyde de zinc. En outre, les compositions de films vulcanisées et séchées contenant l'aluminat de sodium (1) sont plus résistantes aux solvants que celles contenant l'oxyde de zinc, même les compositions à l'oxyde de zinc (2) contenant des ultra-accélerateurs tels que le zimate de butyle et le sel de zinc de captax, les compositions (1) ayant un gonflement de 120-150 % dans le trichloréthylène, et les compositions (2) gonflant de 150-180 % dans le trichloréthylène. Le prix de revient des matières nécessaires pour préparer la composition à l'oxyde de zinc avec ultra-accélerateur est très élevé et le prix de l'aluminat de sodium utilisé correspond à environ 1/80 de celui des ingrédients de vulcanisation susindiqués. Quand l'exemple ci-dessus est répété avec de l'aluminat de potassium, des résultats utiles analogues sont obtenus. Quand cet exemple est répété avec un interpolymère de butadiène-1,3 et d'acide méthacrylique seulement ou quand du styrène est utilisé à la place d'acrylonitrile, des résultats similaires sont obtenus.

*Exemple 2.* — Des portions d'un latex d'élastomère contenant des groupements carboxyles, préparé comme décrit dans l'exemple 1, à partir de butadiène-1, 3, contenant environ 0,03 e.p.c.c. de carboxyle, sont mélangées avec diverses quantités d'aluminat de sodium dans une solution aqueuse à 2 % comme expliqué ci-dessous. Des films du polymère sont coulés à partir de chacun de ces latex ces films étant séchés, chauffés pendant trente minutes à 120° après quoi on les laisse vieillir avant leur essai. Les chiffres ci-dessous, concernant les sollicitations par traction, sont obtenus à l'aide de films formés à partir de ces latex et contenant des quantités variables d'aluminat de sodium (basées sur la teneur en polymère du latex) :

(Voir tableau, colonne suivante)

Il résulte des indications susindiquées que l'usage d'une quantité plus grande qu'environ 1,0 partie d'aluminat de sodium avec cet interpolymère donne lieu à une légère amélioration des propriétés

Aluminat de Na	Résistance à la traction	Module à 300 %	Allongement
	kg/cm <sup>2</sup>	kg/cm <sup>2</sup>	%
0,0.....	60,5	10,5	1610
0,05.....	114,0	12,3	1180
0,25.....	137,0	14,4	900
0,5.....	170,0	17,5	820
1,0.....	194,0	20,7	920
2,0.....	178,0	22,5	890

concernant les sollicitations par traction des films coulés et cuits. Toutefois, quand cela est important, des films de cet interpolymère, contenant une quantité plus grande qu'environ 0,5 % d'aluminat de sodium blanchissent légèrement quand ils sont allongés. Toutefois, on a constaté que des films de l'interpolymère spécifié contenant plus qu'environ une partie d'aluminat de sodium, sont un peu plus sensibles à l'eau que ceux contenant environ 0,5 partie d'aluminat de sodium. On a constaté, évidemment, qu'il existe de nombreuses applications pour lesquelles de légers accroissements de la sensibilité à l'eau ne sont pas importants, de sorte que des quantités plus grandes d'aluminat de sodium peuvent être utilisées, si c'est nécessaire ou si on le désire, selon la teneur en carboxyle de l'interpolymère. Des résultats analogues sont obtenus avec des expériences pour lesquelles on utilise des interpolymères contenant de l'acide sorbique et des mélanges d'acide méthacrylique et d'acide acrylique avec une concentration d'environ 3 à 5 parties. Des produits plus tenaces sont obtenus avec des concentrations plus élevées en carboxyle.

*Exemple 3.* — Le pH du latex auquel l'aluminat de sodium est ajouté et le pH final du latex après mélange est critique. Quand des solutions d'aluminat de sodium, ayant une concentration comprise entre 5 et 10 %, sont ajoutées au latex utilisé à un pH d'environ 7, une partie de l'aluminat de sodium précipite hors de la solution et est la cause de difficultés de traitement et de conservation. Peu de diffi-

cultés sont rencontrées à ce sujet avec des pH supérieurs à environ 7, 5, de préférence 8,5. De même, quand des pH supérieurs à environ 11 sont adoptés, on obtient des produits polymères ayant des propriétés optima moindres et les latex, qui ont un pH de cet ordre, ne sont pas avantageux pour des opérations de traitement normales. Une partie du latex, préparé selon les exemples 1 et 2, est subdivisée en portions et le pH est réglé comme indiqué dans le tableau ci-après, après quoi une demi-partie d'aluminate de sodium en solution à 2 %, est ajoutée à ces portions. Des films sont coulés, séchés et chauffés, après quoi on les laisse vieillir et on obtient les propriétés suivantes en ce qui concerne les sollicitations par traction.

pH	Résistance à la traction
	kg cm <sup>2</sup>
7,5.....	125
7,0.....	194
9,0.....	183
11,0.....	142

Si la composition de latex doit être utilisée immédiatement, le latex peut avoir un pH supérieur à 7,5 mais, si elle doit être utilisée quelque temps après, le pH doit être supérieur à 8, de préférence supérieur à 8,5 pour la conservation.

*Exemple 4.* — Une dispersion de latex, contenant un interpolymère, d'un mélange monomère de 55 parties de butadiène-1,3, de 42 parties d'acrylonitrile et de 3 parties d'acide méthacrylique, est préparée en polymérisant ledit mélange monomère dans de l'eau en présence d'environ une demi-partie d'un mercaptan C<sub>12</sub> tertiaire, de 4 parties du sel sodique d'un alcaryl sulfonate comme émulsionnant, de 0,3 partie de persulfate d'ammonium et de 0,2 partie de chlorure de potassium à une température de 40°. Le latex obtenu contient environ 48 % de matières solides, en tout, et le polymère du latex a une valeur élevée d'environ 100 pour l'essai au rotor Mooney. Le pH de ce latex est réglé à environ 8,5 avec une solution d'ammoniac, après quoi on ajoute 0,5 partie d'aluminate de sodium sous la forme d'une solution à 2 %. Le latex est ensuite dilué de manière à avoir une concentration de 15 % pour le total des matières solides. Un papier absorbant d'essai, ayant une épaisseur de 0,15 mm et constitué essentiellement par de l' $\alpha$ -cellulose, est imprégné avec cette dispersion. Une autre portion de latex est mélangée avec la dispersion de 9 parties d'oxyde de zinc et est diluée, d'une manière analogue, jusqu'à avoir une concentration de 15 % pour le total des matières solides. Un autre échantillon

du même papier est imprégné avec cette dispersion. Les échantillons de papier sont séchés pendant cinq minutes à 70° et, ensuite, pendant cinq minutes à 120° en vue de simuler les opérations de production de séchage et de cuisson de l'industrie du papier. Les résultats suivants sont obtenus à l'aide de ces papiers.

Propriétés physiques	Aluminate de Na	Oxyde de Zn
Absorption en %.....	62,4	79,0
Allongement à sec.....	4,3	4,0
Déchirement du bord à sec, en kg.	7,5	6,6
Nombre de pliages (M.I.T.).....	677	332
Fendillement à sec, en kg cm <sup>2</sup> ...	2,6	0,25
Déchirement à sec, en kg.....	3,7	2,5
— humide, en kg....	6,0	4,25

L'essai de pliage M.I.T. donne le nombre de cycles de pliage pour rompre le papier. Le déchirement du bord est déterminé par l'appareil d'essai Instron. Les autres valeurs de déchirement sont des valeurs Elmendorff. Ces valeurs montrent très clairement les propriétés physiques supérieures d'un papier obtenu en utilisant un agent de cuisson soluble dans l'eau avec une concentration d'environ 1/20 de celle nécessaire pour l'oxyde de zinc. Par ailleurs, l'absorption en pour cent est d'environ 17 % plus faible qu'avec l'oxyde de zinc.

Des compositions intéressantes de latex d'interpolymères caoutchouteux d'alcyl acrylates peuvent également être préparés par le traitement selon l'invention. Un quelconque des alcyl esters de l'acide acrylique est utilisable pour la préparation de latex interpolymères contenant des groupements carboxyles par la polymérisation de mélanges monomères contenant des acrylates d'alcyle et un quelconque des acides carboxyles oléfiniquement non saturés indiqués plus haut. A titre d'exemples, on peut citer, parmi les acrylates d'alcyle, l'acrylate de méthyle, d'éthyle, de *n*-propyle, d'isopropyle, de *n*-butyle, d'isobutyle, d'amyle, d'hexyle et analogues. De meilleurs résultats sont obtenus quand on utilise des mélanges monomériques comprenant un acrylate d'alcyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone dans le groupement alcyle et des acides carboxyliques oléfiniquement non saturés contenant au moins une liaison double oléfinique activée, carbone à carbone. Les mélanges monomères contiennent de préférence une proportion prépondérante de l'acrylate d'alcyle et une proportion moindre de l'acide carboxylique oléfiniquement non saturé dont la quantité, présente dans le mélange monomère, est telle que le produit interpolymère contienne de 0,001 à 0,30 équivalents chimiques de

carboxyle combiné pour 100 parties en poids du polymère. On préfère le latex contenant des mélanges monomères polymérisés de 70 à 99 % en poids d'un acrylate d'alcyle avec 1 à 4 atomes de carbone dans le groupement alcyle et de 1 à 30 % en poids d'acide acrylique ou méthacrylique. Ces latex sont également préparés, de préférence, en émulsion aqueuse, en ce qui concerne l'acide, par des méthodes de proportionnement bien connues par les spécialistes.

#### RÉSUMÉ

L'invention a pour objet une composition de latex qui présente les caractéristiques suivantes, considérées séparément ou en combinaison :

a. Elle comprend une matière polymérique élastomérique comportant, en prédominance, des chaînes linéaires auxquelles sont attachés des groupements carboxyles et un sel métallique, soluble dans l'eau, d'un hydroxyde amphotérique, comme agent de cuisson;

b. Ledit agent de cuisson est présent en quantité correspondant à au moins 0,5 partie en poids environ, pour 100 parties en poids du polymère;

c. Le sel métallique est un sel de métal alcalin d'un hydroxyde amphotérique;

d. L'agent de cuisson est un aluminat de métal alcalin;

e. La matière polymérique comprend un interpolymère d'un diène aliphatique conjugué à chaîne ouverte contenant des groupements carboxyles combinés, dont la quantité et la répartition sont réglées, attachés aux chaînes polymères ;

f. La matière polymérique comprend le produit de polymérisation d'un mélange de matières monomériques formé par un diène aliphatique conjugué à chaîne ouverte, contenant de 4 à 9 atomes de carbone et par un acide carboxylique oléfiniquement non saturé contenant au moins une liaison double oléfinique activée carbone à carbone, ledit polymère contenant de 0,001 à 0,30 équivalents chimiques de carboxyle combiné pour 100 parties en poids du polymère;

g. La matière polymérique comprend le produit de polymérisation d'une émulsion aqueuse acide d'un mélange de matières monomériques formé par environ 45 à 94 % en poids de butadiène-1, 3, environ 1 à 30 % en poids d'un acide carboxylique oléfiniquement non saturé, contenant un groupement terminal  $\text{CH}_2=\text{C}<$ , et par environ 5 à 50 % en poids d'un autre monomère vinyldène, tel que l'acry-

lonitrile, ledit produit polymère contenant de 0,01 à 0,20 équivalent chimique, en poids de carboxyle combiné pour 100 parties en poids du polymère;

h. La quantité de l'agent de cuisson utilisé correspond à au moins 1/10 dudit carboxyle combiné;

i. La matière polymérique comprend le produit de polymérisation, dans une émulsion aqueuse acide, d'un mélange monomère formé par environ 50 à 78 % en poids de butadiène-1, 3, par 20 à 45 % en poids d'acrylonitrile et par environ 2 à 10 % en poids, de préférence 2 à 5 %, d'acide acrylique ou méthacrylique et par environ 0,10 à 2,5 % en poids, de préférence 0,2 à 0,5 %, d'aluminat de sodium pour 100 parties en poids du polymère.

L'invention a également pour objet une composition élastomérique comprenant le produit de réaction des ingrédients de la composition de latex spécifiée plus haut sous a à i.

L'invention a, en outre, pour objet un procédé pour préparer une composition stable de latex, telle que spécifiée sous a à i, le procédé présentant les caractéristiques suivantes considérées séparément ou en combinaison :

j. On incorpore le sel métallique susdit d'un hydroxyde amphotérique dans une dispersion aqueuse de la matière polymérique;

k. L'agent de cuisson est ajouté, sous la forme d'une solution aqueuse, à l'interpolymère à l'état de latex;

l. L'agent de cuisson est utilisé sous la forme d'une solution de 5 à 10 % dans une eau désionisée;

m. Avant l'addition de l'agent de cuisson, le pH du latex polymérique est réglé au-dessus de 7,0 et au-dessous de 12, de préférence entre 8 et 11.

L'invention vise plus particulièrement certains modes d'application, ainsi que certains modes de réalisation, desdites compositions et desdits procédés; et elle vise plus particulièrement encore, et ce à titre de produits industriels nouveaux, les compositions du genre en question comportant application des caractéristiques susdites ou obtenues par les procédés spécifiés plus haut, les éléments et appareils spéciaux convenant à la mise en œuvre de ces procédés, les élastomères préparés à l'aide de ces compositions ainsi que les produits, articles et objets préparés à l'aide des compositions et élastomères.

Société dite : THE B. F. GOODRICH COMPANY.

Par procuration :

PLASSERAUD, DEVANT, GUTMANN, JACQUELIN.

